Zur Geschichte der Gewinnung primärer Amine

und

Über die Darstellung einiger neuer Amine mittelst Phtalimidkalium.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 15. März 1890

von

CHRISTOPH SCHMIDT
aus Offenbach.

Opponenten:

A. Neumann, Dr. phil.
G. Thurnauer, cand. chem.
W. Baringer, Dr. phil.

BERLIN 1890.
Druck von Martin Oldenbourg, Adler-Strafse 5.

Meinen lieben Eltern.

I. Über die Gewinnung primärer Amine.

Mit Würtz' Entdeckung der primären Amine 1848[1]) und als kurz darauf A. W. Hofmann die anderen Ammoniakbasen auffand und zugleich eine allgemein anwendbare Methode[2]) zur leichten Beschaffung dieser Körper kennen lehrte, waren die vielgestaltigen und beinahe endlosen Reihen der Stickstoffbasen mit einem Male der Bearbeitung erschlossen.

Seitdem hat das Studium dieser Gruppe eine so rege Teilnahme gefunden, hat die Kenntnis derselben eine so aufserordentliche Förderung erfahren, wie sie keinem anderen Zweige der organischen Chemie zuteil geworden ist. Eine Fülle von Material, welche dadurch der allgemeinen Chemie zugeflossen ist, wichtige Folgerungen, welche die theoretische Chemie daraus gezogen, eine aufserordentliche Förderung der chemischen Industrie, die Auffindung der Beziehung der Amine zu den Alkaloiden — das sind unschätzbare Früchte jener Entdeckungen und fortgesetzter eifriger Arbeit auf einem Gebiete, das noch immer unerschöpflich erscheint, auf dem immer wieder neue merkwürdige und wertvolle Resultate zu Tage gefördert werden. Und darum steht auch die Weitererforschung der Ammoniakbasen noch immer unausgesetzt im Vordergrund des Interesses.

Hier soll die Gewinnung eines Teiles dieser Körper behandelt werden, nämlich der primären Amine, welche ein Ammoniak darstellen, in dem nur ein Wasserstoffatom durch einen Alkoholrest ersetzt ist.

Man kennt jetzt eine ganze Reihe von Reaktionen, die zu diesen Substanzen führen. Würtz erhielt dieselben aus den Cyan-

---

1) Würtz: Compt. rend. 28, 243.
2) A. W. Hofmann: Ann. 73, 91.

säureäthern, welche mit aktivem Wasser (Kalilauge) Kohlensäure und primäres Amin liefern:

$$C^2H^5NCO + H^2O = C^2H^5NH^2 + CO^2$$

Die vorerwähnte Hofmannsche Methode besteht in der Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Alkylhaloïden; es werden hierbei ein, zwei und drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholreste ersetzt, so dafs nebeneinander die drei Arten von Aminen entstehen, überdies tritt die Verbindung der tertiären Basis mit dem Alkylhaloïd, d. i. ein quartäres Ammoniumsalz, auf. Die Anwendbarkeit speziell dieser Methode ist zur Darstellung primärer Amine keine uneingeschränkte, sie ist insbesondere abhängig von dem gegenseitigen Mengenverhältnis der angeführten vier Reaktionsprodukte, und ob die primäre Basis überhaupt in erheblichem Mafse dabei auftritt. Der grofse Vorteil der Hofmannschen Methode liegt im Ausgangsmaterial, die Alkylhaloïde sind immer leicht und rasch zur Hand; dahingegen sind die Isocyansäureäther nur schwierig und umständlich rein darstellbar[1]), da aber ihre Reinheit ein unbedingtes Erfordernis für eine gute Ausbeute an reinem primärem Amin ist, hat man die Würtzsche Methode, nach wiederholten Versuchen damit, wieder ganz fallen gelassen. Man operirte lange Zeit nur mit der Hofmannschen Reaktion.

Das gegenseitige Mengenverhältnis der bei dieser Reaktion, bei der Einwirkung von Alkylhaloïd auf Ammoniak, nebeneinander entstehenden Basen ändert sich aufserordentlich mit wechselndem Alkylhaloid, ist wesentlich eine Folge von dem Charakter des an Halogen gebundenen Alkoholrestes und scheint von den Versuchsbedingungen weniger beeinflufst zu werden.

Das Äthylamin bildet unter den Äthylbasen, die aus Ammoniak und Jodäthyl entstehen, das Hauptprodukt. Die Ausbeute an primärer Basis ist in anderen Reihen sehr verschieden; nach neueren Untersuchungen von Malbot[2]) beträgt sie in der Propylreihe nur $^1/_5$ des gebildeten Produkts, in der Isobutylreihe nur $^1/_{10}$, in der Isoamylreihe nur einen ganz kleinen Prozentsatz.

---

[1]) Hofmann Ber. 15, 763.
[2]) Ber. 20. C. 283.

Diese Versuchsreihe ergiebt ein rasches Abnehmen der Menge des primären Amins gleichlaufend mit dem Komplizirterwerden des Alkoholradikals. Das gilt aber nicht allgemein; andere Thatsachen stehen den Malbotschen Resultaten gegenüber. Aus Cetyljodid wurde mehr denn die Hälfte der theoretisch möglichen Menge »Hexadecylamin« erhalten[1]). Jodmethyl giebt wesentlich Tetramethyliumjodid.

Dafs eine gröfsere Komplikation des an Halogen gebundenen Radikals gelegentlich auch eine Verbesserung der Ausbeute an primärer Basis im Gefolge haben kann, das zeigt die folgende Beobachtung: Aus Bromäthylphenyläther $C^6H^5OC^2H^4Br$ erhielt Weddige[2]) gar keine primäre Basis, sondern lediglich sekundäre; wohl aber aus dem Nitroderivat dieses Äthers

$$NO^2 \cdot C^6H^4O \cdot C^2H^4Br$$

nebeneinander Monamin und Diamin:

$$NO^2C^6H^4OC^2H^4NH^2 \text{ und } (NO^2C^6H^4OC^2H^4)^2NH$$

Handelt es sich um die Bereitung gröfserer Mengen der niederen Glieder der Reihe der aliphatischen primären Amine, so ist nach einem Zeugnis von industrieller Seite aus neuester Zeit[3]) der beste Weg immer noch die klassische Hofmannsche Darstellungs- und Trennungsmethode der Amine, wobei die in diesem Falle nicht minder begehrenswerten Nebenprodukte, sekundäre und tertiäre Basis, mit erhalten werden. Ferner ist eine sehr grofse Zahl der überhaupt bekannten primären Amine aus den verschiedensten Reihen auch auf diesem Wege zuerst dargestellt worden.

Das genannte Verfahren wird sich begreiflicher Weise weniger eignen, wenn aus nur geringen Mengen eines wertvollen Materials ausschliefslich primäres Amin dargestellt werden soll, und es wird vollends versagen, wo das erwartete Amin von Ammoniak in Freiheit gesetzt wird und neben einem Ueberschufs desselben nicht existenzfähig ist.[4])

---

1) Krafft und Moye Ber. 22. 813.
2) Journal für pr. Chem. N. F. 24, 242.
3) Ber. 22. 700.
4) *α* Amidoketone.

Eine ganze Anzahl neuer Vorschläge zur Bereitung primärer Basen wurden gemacht, von denen indess nur folgende Erwähnung finden mögen.

1. Allgemeinere Bedeutung erhielt die Mendiussche[1]) Reaktion, d. i. Reduktion der Säurenitrile, erst in neurer Zeit durch Ladenburg[2]), welcher den für diese Reduktion nötigen nascierenden Wasserstoff erzeugte, indem er Natrium in die siedende alkoholische Lösung der Nitrile eintrug. Ladenburg erhielt auf diese Weise aus Trimethylencyanür bis zu 80 % an Pentamethylendiamin.

2. Die sechs ersten Glieder der Äthylaminreihe lassen sich ferner direkt und mit guter Ausbeute erlangen durch die von A. W. Hofmann studirte interessante Reaktion von alkalischer Bromlauge auf die Säureamide[3]); während man die höheren Glieder aus dem bei etwas anders geführter Reaktion auftretenden Harnstoff mit Salzsäure abspalten kann[4]). Diese Methode setzt das Säureamid der nächst höheren Reihe als Ausgangsmaterial voraus.

3. Die von Zinin 1842 aufgefundene Reduktion der Nitro- und Nitrosokörper liefert auch in der Fettreihe, soweit dort solche Körper bequem zugängig sind, gute Resultate[5]).

4. Auch aus Phenylhydrazonen[6]) und aus Oximen[7]) erzeugen Reduktionsmittel primäre Amine. Auf dem zuletzt genannten Wege wurde z. B. das erste α Amidoketon, Eso-Amidoacetophenon, resp. dessen salzsaures Salz

$$C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^2 \cdot NH^2 \cdot HCl,$$

durch Reduktion des Isonitrosoacetophenons

$$C^6H^5 \cdot CO \cdot CH : NOH$$

in salzsaurer Lösung erhalten[8]).

---

[1]) Ann. 121. 139.
[2]) Ber. 18. 2956.
[3]) Hofmann: Ber. 15. 762.
[4]) l. c. 774.
[5]) V. Meyer: Ann. 175. 88 (Äthylamin aus Nitroäthan.)
[6]) Tafel. Ber. 19. 1924.
[7]) Goldschmidt. Ber. 19. 3232.
[8]) E. Braun u. V. Meyer. Ber. 21. 19.

Aber nicht jedes Isonitrosoketon läfst sich zu einem Amin reduzieren. Vergeblich versuchte man es auf analoge Weise das nächste Homologe des Amidoacetophenons, das Propiophenonamin, $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^2H^4 \cdot NH^2$, darzustellen: Das Isonitrosopropiophenon spaltet sich in salzsaurer Lösung in Hydroxylamin und Acetylbenzoyl $C^6H^5 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot CH^3 + H^2O + HCl = C^6H^5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH^3 + NH^2 \cdot OH \cdot HCl$, während man bei einer Reduktion in alkalischer Lösung nicht die erwartete Base, sondern ein Umwandlungsprodukt[1]) derselben erhält, wie solche auch aus Bromketonen mit Ammoniak entstehen. Ein wirkliches Propiophenonamin soll im experimentellen Teil dieser Abhandlung beschrieben werden.

Die erwähnten und noch andere zur Darstellung primärer Amine vorgeschlagene Methoden liefern jede in einer gröfseren oder kleineren Gruppe von Fällen befriedigende Resultate; allgemeiner Anwendbarkeit derselben steht insbesondere entgegen, dafs das Ausgangsmaterial, welches sie fordern, nicht in allen Fällen zugänglich ist. Die fast immer leicht zu beschaffenden Alkylhaloïde verwiesen immer von neuem auf die Hofmannsche Methode der Einwirkung derselben auf Ammoniak, indessen eine Anzahl theoretisch vorgesehener Körper einstweilen interessante ungelöste Probleme bleiben mufsten.

Es galt jetzt die Hofmannsche Reaktion dahin zu modifizieren, dafs nach Einführung eines Alkyls in das Ammoniak, jede fernere Reaktion mit dem Alkylhaloïde hintangehalten wurde: Einen ersten in gewissem Sinne gelungenen Versuch in dieser Richtung stellte Rudolf an, indem er ein bereits substituiertes Ammoniak von nur noch beschränkter Substituierbarkeit mit dem Alkylhaloïd zur Reaktion brachte; er benutzte ein Säureamid, das Acetamid.

Ein Säureamid entsteht aus Ammoniak und einer Carbonsäure durch Wegnahme der Elemente des Wassers:

$$CH^2 \cdot COOH \cdot NH^3 = H^2O + CH^3 \cdot CO \cdot NH^2.$$

Die Amidogruppe tritt für die Hydroxylgruppe ein, der

---

[1]) Gudemann. Ber. 22. 562.

acidificierende Einfluss der Carbonylgruppe macht den Amidwasserstoff durch Metall vertretbar:

$$2\,CH^3CONH^2 + Ag^2O = 2\,CH^3CONHAg$$

nach einer andern Ansicht wäre dieses Amidsalz:

$$CH^3 \cdot C \cdot (OAg) \cdot NH.$$ [1])

Daneben sind aber die basischen Eigenschaften in dem Ammoniakrest, wenn sie auch sehr geschwächt sind, doch noch nicht völlig ausgelöscht: Das Acetamid bildet noch mit Mineralsäuren leicht zersetzliche Salze [2]). Aus den Säureamiden wird durch Wasserzufuhr — Erhitzen mit viel Wasser — Ammoniak und Säure erzeugt, welche Bestandtheile für sich allein erhitzt unter Wasserabgabe wiederum das Amid bilden.

Auch ein Alkohol kann mit Ammoniak unter Wasserabspaltung zusammentreten, doch gelingt diese Reaktion erst bei hoher Temperatur und mit Hülfe energisch wasserentziehender Agentien, indem sich das dem Alkhol entsprechende Amin bildet:

$$C^2H^5 \cdot OH + NH^3 = H^2O + C^2H^5 \cdot NH^2.$$ [3])

Der Alkoholrest haftet auch viel fester in dem Ammoniak molekül und es sind demgemäfs sehr energische Mittel nötig, aus einem Amin wieder Ammoniak und Alkohol abzuspalten. Es ist A. W. Hofmann gelungen das Äthylaminchlorhydrat durch Erhitzen in Ammoniak und Chloräthyl, den Haloïdester des Alkohols, zu zerlegen: $C^2H^5 \cdot NH^2 \cdot HCl = C^2H^5Cl + NH^3$ [4]). Im Vergleich hierzu können die viel leichter sich bildenden Säureamide auch leichter wieder zerlegt werden.

Vertreten ein Säurerest und ein Alkoholrest zugleich Wasserstoffatome im Ammoniak, so kann naturgemäfs der Säurerest

---

[1]) Tafel u. Enoch Ber. 23. 103.

[2]) Strecker: Ann. 103. 321.

[3]) So erhielt Berthelot aus Weingeist und Salmiak durch starkes Erhitzen geringe Mengen Äthylamin, und Mertz und Gasiorowsky (Ber. 17. 623) erzielten eine vollständigere Umsetzung im Sinne obiger Gleichung durch Erhitzen der Alkohole mit Chlorzinkammoniak, $ZnCl^2 \cdot NH^3$, auf 250 bis 260° — nur dafs hier das Chlorzink auf die anfangs gebildete Amidbase weiter einwirkt und daraus zum Teil Imid und Nitrilbase erzeugt.

[4]) Jahresbericht 1860. 343.

aus der Verbindung entfernt werden unter Bedingungen bei denen der Alkoholrest noch festhaftet[1]),

Gemischt substituierte Ammoniake sind schon sehr lange bekannt gewesen; ganz analog wie die Säureamide aus Ammoniak und Säure hat man aus Amin und Säure die substituierten Säureamide erhalten:

$$CH^3COOH \cdot NH^2C^2H^5 = H^2O + CH^3CONHC^2H^5.$$

Diese letzteren Körper geben durch geeignete Wasserzufuhr mittelst Alkali oder Mineralsäuren rückwärts wieder Amin und Carbonsäure.

Den substituierten Säureamiden kam schon seit lange eine Rolle zu, bei der Bereitung der Amine: auf der verschieden starken Einwirkung von primärer und sekundärer Basis auf Oxalsäurerester unter Bildung von substituierten Oxamiden resp. Oxaminsäureäthern, (während die Nitrilbase gar nicht reagiert), beruht Hofmanns ingeniöse Trennungsmethode der drei Arten von Aminen[2]).

Der vorerwähnte Versuch von Rudolf gründet sich auf die auseinandergesetzten Eigenschaften der Säureamide. Zum Zweck einer Darstellung primärer Amine versuchte dieser Forscher zunächst ein alkyliertes Säureamid synthetisch zu erlangen: aus Alkylhaloïd und Säureamid, d. i. einem substituierten Ammoniak; analog der Reaktion von Alkylhaloïd auf Ammoniak. In der

---

[1]) Ein anderer Fall ist es wenn 2 Amidreste den Aldehydsauerstoff vertreten: Tawildarow fand (Ber. 5. 477), dafs der Körper

$$CH^3CH\langle^{NH\,COCH^3}_{NH\,COCH^3} \quad \left(\text{oder } CH^3C\langle^{O\,C(NH)\,CH^3}_{O\,C(NH)\,CH^3}\right)$$

mit wässerigen Säuren Acetamid und Adehyd liefert:

$$+ H^2O = CH^3CHO + 2NH^2COCH^3.$$

[2]) Jahresbericht 1862, 329

I. $$\begin{matrix} CO\,OC^2H^5 \\ | \\ CO\,OC^2H^5 \end{matrix} + 2NH^2C^2H^5 = \begin{matrix} CO\,NHC^2H^5 \\ | \\ CO\,NHC^2H^5 \end{matrix} + 2C^2H^5OH.$$

II. $$\begin{matrix} CO\,OC^2H^5 \\ | \\ CO\,OC^2H^5 \end{matrix} + NH(C^2H^5)^2 = \begin{matrix} CO\,N(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO\,OC^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5OH.$$

That erhielt er aus Benzylchlorid und Acetamid durch Erhitzen Benzylacetamid[1]), indem sich Salzsäure abspaltete:

$$CH^3CONH^2 + C^6H^5CH^2Cl = C^6H^5CH^2NHCOCH^3 + HCl$$

Die Zerlegung des relativ beständigen Benzylacetamids[2]) in Benzylamin und Essigsäure gelang Rudolf mittelst alkoholischer Kalilauge[3]):

$$C^6H^5CH^2NHCOC^2H^5 + KOH = C^6H^5CH^2NH^2 + CH^3COOK.$$

Um die bei der Bildung des Benzylacetamids auftretende Salzsäure, welche eine Zersetzung des Acetamids bewirken würde, unschädlich zu machen, mufste ein Überschufs, d. i. zwei Mol. Acetamid verwendet werden. Das fertig gebildete Benzylacetamid besitzt die basischen Eigenschaften des Acetamids nun nicht mehr, es ist ein neutraler Körper und dieser reagirt nicht weiter mit Benzylchlorid, es bildet sich kein Dibenzylacetamid.

Die Ausbeuten an Alkylacetamid sollen indefs bei Rudolfs Verfahren keine befriedigenden sein[4]). Nebenreaktionen oder ein ganz anderer Verlauf können bei weniger einfach konstituierten Alkylhaloïden eintreten. Bei Wiederholung des Versuchs mit p Nitrobenzylchlorid erhielten Lellmann und Stickel[5]) das Acetat des p Nitrobenzylalkohols. Bei Anwendung α halogenisierter Ketone (oder Aldehyde?) gewinnt man ein Produkt, das ein Molekül Wasser weniger enthält als das zu erwartende substituierte Säureamid[6]); die so entstandenen Körper sind eigentümliche Basen, die man als »Oxazole« auffafst, nach dem Vorgange von Hantzsch[7]), in Parallele zu den sich analog bildenden und analog zusammengesetzten »Thiaxolen«, Pyridinen der Thiophenreihe, welche der genanute Forscher eingehend studiert hat.

---

[1]) Rudolf: Ber. 12. 1297.

[2]) Strakosch (Ber. 5. 697) hatte vorher Benzylacetamid aus Benzylamin und Essigsäure dargestellt und konnte durch Kochen mit starken Mineralsäuren oder wässrigen Alkalilaugen eine Zerlegung des Körpers nicht wieder bewirken.

[3]) Rudolf l. c.

[4]) Gabriel: Ber. 20. 2225.

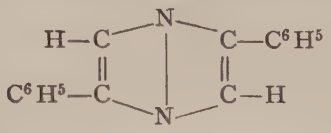
[5]) Ber. 19, 1604.

[6]) Blümlein: Ber. 17. 2578. Lewi: Ber. 20. 2576.

[7]) Ber. 21. 944; Lewi: Ber. 21. 930.

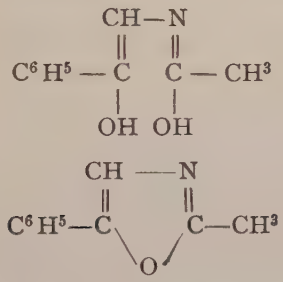
Die α Amidoketone können also auch auf diesem Wege nicht erhalten werden. Bei der (S. 9) erwähnten Einwirkung von Ammoniak auf α Bromketone entstehen Produkte, die aus zwei Mol. des Amidoketons durch Herausnahme von zwei Mol. H^2O und zwei Atomen H gebildet sind. Man nennt sie nach V. Meyers Vorschlag Aldine:

$2\,C^6H^5\,COCH^2NH^2 = 2\,H^2O + H^2 +$ Diphenylaldin:



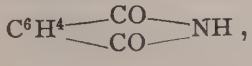
Der Vorgang, welcher aus Säureamid und Bromketon zu Oxazolen führt, läfst sich in folgender Weise veranschaulichen:

$C^6H^5\,COCH^2 \cdot NHCOCH^3 = H^2O +$ Methylphenyloxazol:



Nach allem Gesagten bleibt die Rudolfsche Arbeit ein sehr interessanter Versuch, ist aber als Darstellungsmethode primärer Amine nicht zu gebrauchen.

Mit Rücksicht auf den Grund dieses Mifserfolges trat in neuester Zeit S. Gabriel an die Frage der Darstellung primärer Amine heran; es kam ihm bei diesem Versuch die inzwischen klargestellte Natur der Säureimide zu statten, insbesondere des Phtalimids, mit dessen Erforschung er sich selbst längere Zeit beschäftigt hatte. Anstelle des von Rudolf angewandten Säureamids benutzt Gabriel das Imid einer zweibasischen Säure, das Phtalimid:



d. i. ein substituiertes Ammoniak, in welchem nur noch ein verfügbares Wasserstoffatom vorhanden ist:

Rudolf: $RCl + H^2N \cdot COCH^3$.

Gabriel: $RCl + HN\begin{<}CO\\CO\end{>}C^6H^4$.

Die entgültige Klarstellung der Natur der Imide zweibasicher Säuren erfolgte erst vor verhältnismäfsig noch nicht langer Zeit. Nachdem man in diesen Körpern ihrer salzbildenden Eigenschaften wegen zuerst eine Carboxylgruppe angenommen hatte (wenn man nämlich die älteren Formeln in dem uns jetzt geläufigen Sinne interpretiert) z. B. für das Succinimid Schlofsberger

$$C^8H^4N^2 + C^8H^6O^8$$

und Kolbe

$$HOC^6H^4 \bigcirc C^2N, C^2O^3$$

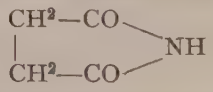
schrieb, stellte der zuletzt genannte Forscher später die jetzt allgemein angenommene Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^2)''\\H\end{matrix}\right\} N$$

auf; nach neuen Atomgewichten also:

$$C^2H^4O^2 : NH.$$

Erlenmeyer löste diese Formel in folgender Weise auf:



und behauptete, dafs jene ältere Formel, $CN \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot COOH$, einer Cyanpropionsäure, einem ganz andern Körper zukomme[1]). Diesen Beweis ist er schuldig geblieben, ein solcher Körper ist nicht bekannt geworden, ist auch vielleicht in freiem Zustande nicht existenzfähig, indem er sich zu Succinimid umlagern wird: Ringschliefsung scheint ja immer mit Leichtigkeit zu erfolgen, wo ein an γ Stelle befindliches Radikal sie ermöglicht, und so kann man auch hier wohl ein weiteres Analogon erwarten zu Fittigs schöner Entdeckung der Laktonbildung. Aus einer solchen

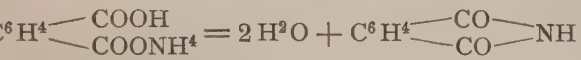
---

[1]) Vgl. Landsberg: Über Imide zweibasischer Säuren: Ann. 215, 172.

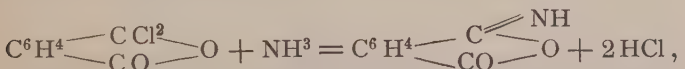
Umlagerung geht thatsächlich das in der aromatischen Reihe dem Succinimid entsprechende Phtalimid hervor: Sandmeyer[1]) erhielt durch Behandlung von o Diazobenzoësäure mit Kaliumkupfercyanür aus der offenbar erst gebildeten aber von ihm nicht gefafsten Cyanbenzoësäure,

Phtalimid

Entdeckt wurde das Phtalimid 1842 von Laurent[2]), er erhielt es durch Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak:

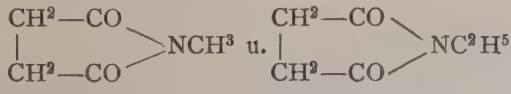


Phtalylchlorid liefert mit gasförmigem Ammoniak nach Kuhara[3]) fast quantitativ Phtalimid, was bei der erwiesenen unsymetrischen Constitution des Phtalylchlorids auch auf eine solche für das Phtalimid hindeutet:



wofür aufserdem noch andere Thatsachen sprechen. Eine endgiltige Entscheidung zwischen beiden Formeln konnte noch nicht getroffen werden[4]), beide genügen indessen in vollkommen gleicher Weise zur Versinnbildlichung der Reaktionen, welche uns hier beschäftigen sollen, weshalb wir die gebräuchlichere ältere symetrische benutzen werden.

Durch Einwirkung von Methylamin und Äthylamin auf Bernsteinsäure hatte Menschutkin[5]) Körper erhalten, die als Methyl- und Äthylsuccinimid aufgefafst wurden



---

[1]) Ber. 18. 1499.
[2]) Ann. 41. 110.
[3]) American chem. Journal 3. 28.
[4]) S. Gabriel: Ber. 20. 2231—36.
[5]) Ann. 182. 92.

Aus Phtalsäureanhydroid und Äthylamin erhielt Michael[1]) Äthylphtalimid:

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC^2H^5.$$

Nach dieser Auffassung mufsten dieselben Körper auch aus Succinimid resp. Phtalimid durch Ersatz des beweglichen Wasserstoffatoms durch die Äthyl- und Methylgruppe entstehen.

Nachdem Menschutkin eine Alkylierung der Imide in diesem Sinne vergeblich versucht, ist dieselbe dann erst vor einigen Jahren Landsberg gelungen, welcher damit den endgültigen Beweis für die Kolbe-Erlenmeyersche Formel der Säureimide und ihrer Alkylderivate lieferte[2]). In seiner interessanten Arbeit »über Imide zweibasischer Säuren« zeigte Landsberg zunächst, dafs Phtalimid und Succinimid inbezug auf Salzbildung keiner Säure, welche die Karboxylgruppe enthält, nachstehen. In Wiederholung eines älteren Versuchs von Menschutkin, liefs er dann auf das krystallwasserhaltige Phtalimidsilber Jodäthyl einwirken, erhielt aber neben Jodsilber nur Phtalimid. Bei Anwendung des entwässerten Phtalimidsilbers erhielt er trotz mancherlei Vorkehrungen ebenfalls wesentlich Phtalimid, daneben nur wenig eines Körpers, ($C^{10}H^{13}NO^4$?), der bei 92—94° schmolz und nicht mit Michaels Äthylphtalimid, ($C^{10}H^9NO^2$ schmolz 78—79°), identisch ist, sich auch wohl kaum in einfacher Weise davon ableitet. Indessen erhielt Landsberg aus dem Succinimidnatrium und Jodäthyl in absolutem Alkohol dasselbe Athylsuccinimid, welches Menschutkin durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Äthylamin dargestellt hatte:
Menschutkin:

$$C^2H^4\begin{matrix}COOH\cdot NH^2C^2H^5\\COOH\end{matrix} = 2H^2O + C^2H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC^2H^5$$

Landsberg:

$$C^2H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NNa + JC^2H^5 = NaJ + C^2H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC^2H^5$$

Dieses Produkt konnte er mit Kali spalten in Äthylamin und Bernsteinsäure:

---

[1]) Ber. 10. 1645.
[2]) Landsberg. l. c.

$$C^2H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC^2H^5 + 2KOH$$
$$= C^2H^4\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + C^2H^5NH^2$$

womit bewiesen war, dafs das vertretbare Wasserstoffatom am Stickstoff gebunden ist.

Auch das Äthylphtalimid vermochte Landsberg im gleichen Sinne zu spalten, mit Salzsäure im Einschlufsrohr zerlegte er es in Äthylamin und Phtalsäure:

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC^2H^5 + 2H^2O + HCl$$
$$= C^6H^4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C^2H^5NH^3Cl.$$

Der analytische Beweis für die angenommene Formel des Äthylphtalimids war somit erbracht, es fehlte nur noch eine Bestätigung durch die Synthese. Dafs Landsberg beim Succinimid nicht mehr das Silbersalz, sondern ein Alkalisalz auf Jodäthyl wirken liefs, war bereits ein wichtiger Schritt vorwärts in dieser Substitutionsfrage.

Gräbe und Pictet[1]), welche in ganz anderer Richtung arbeiteten und des Methyl- und Äthylphtalimids bedurften, fanden dann, dafs Phtalimidkalium ohne Vermittlung eines Lösungsmittels direkt mit Jodäthyl und Jodmethyl im Einschlufsrohr auf 150° erhitzt unter Abscheidung von Jodkalium die gewünschten Körper in guter Ausbeute liefert: Das Phtalimidkalium ist unlöslich in Alkohol, es fällt auf Zusatz von alkoholischem Kali aus einer alkoholischen Phtalimidlösung in wasserfreien Blättchen aus[2]) und kann auf diese Weise mit Leichtigkeit in beliebiger Menge erzeugt werden.

Hierauf basierte nun Gabriel[3]) seine Methode zur Darstellung primärer Amine. Er zeigte, dafs die Reaktion der Alkylhaloïde auf Phtalimidkalium in dieser Weise sehr allgemein gelingt, und auch die glatte Spaltung in Phtalsäure und die betreffende Basis

---

1) Ber. 17. 1174.
2) Cohn: Ann. 205. 300.
3) Ber. 20. 2224.

sich immer bewerkstelligen liefs, entweder direkt durch Erhitzen des Alkylphtalimids im Einschlufsrohr mit Salzsäure auf 200° oder durch Zuhülfenahme einer Zwischenstation: Dies ist insbesondere da nötig, wo eine Behandlung mit Salzsäure bei hoher Temperatur der Natur des betreffenden Alkyls wegen nicht statthaft ist. Man löst in solchem Falle das Alkylphtalimid durch Erwärmen in Kalilauge (1 Mol. KOH) auf, wodurch das Kaliumsalz einer alkylierten Phtalaminsäure gebildet wird:

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NA + KOH = C^6H^4\begin{matrix}CO\cdot NHA\\COOK\end{matrix}.$$

Eine solche Säure am Rückflufskühler mit Salzsäure gekocht liefert dann Basis und Phtalsäure:

$$C^6H^4\begin{matrix}CONHA\\COOH\end{matrix} + H^2O + HCl$$
$$= C^6H^4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH^2A\cdot HCl.$$

Bei der Leichtlöslichkeit von Aminsalzen und der Schwerlöslichkeit der Phtalsäure in Wasser (0,54 % bei 14° in reinem Wasser), läfst sich eine Trennung beider Produkte unschwer ausführen; und, was sehr wesentlich, eine Base, die in freiem Zustande zersetzlich wäre, kann hier in Gestalt ihres Salzes ebenso leicht isoliert und untersucht werden wie jedes andere beständigere Amin.

Die Alkylphtalimide krystallisieren gut und lassen sich leicht rein isolieren, viele sind destillierbar.

Synthese und Spaltung solcher Phtalimidäther kann ausgeführt werden, ohne dafs an dem verwendeten Alkylhaloïd noch aufserdem vorhandene Nitro-, Hydroxyl- und Ketongruppen irgend alteriert werden.

Ja bei Dibromiden kann, wenn das Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome[1]) verteilt ist, die Reaktion so geleitet werden, dafs wesentlich ein Brom substituiert wird, und man gelangt

---

[1]) Phtalimidk. ersetzt immer beide an ein C gebundene Halogenatome (R^2CCl^2):

$n\cdot CH^2J^2 + 2\,KNC^8H^4O^2 = (n-1)\,CH^2J^2 + CH^2(NC^8H^4O^2)^2 + 2\,KJ$

und aus diesen Produkten dürfte die Abspaltung von Amidokörpern schwerlich gelingen. Vergl. auch Anm. 1 S. 11.

hiermit auf elegante Weise, ganz allgemein, zu den halogenhaltigen Aminen[1]), die vordem noch wenig bekannt waren, eben weil es an einer bequemen Darstellungsmethode für dieselben fehlte:

$$\begin{array}{l} CH^2\,Br \\ | \\ CH^2\,NC^2\,O^2\,C^6\,H^4 \end{array} + 2\,H_2O + H\,Br$$

$$= \begin{array}{l} CH^2\,Br \\ | \\ CH^2\,NH^2 \cdot H\,Br \end{array} + C^6\,H^4 \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}.$$

Aus o Nitrobenzylchlorid und wässrigem Ammoniak haben Lellmann und Stickel[2]) kein primäres Amin erhalten, sondern wesentlich tertiäres, auch mit Rudolfs Methode waren sie nicht zum Ziele gekommen. Aus o Nitrobenzylchlorid erhielt Gabriel mittelst seiner Methode in guter Ausbeute o Nitrobenzylamin. In gleicher Weise wurde eine ganze Reihe von Derivaten des Benzylamins dargestellt[3]).

Ein Vergleich der Gabrielschen Methode mit anderen Methoden, welche auch solche Derivate des Benzylamins liefern können: z. B. Reduktion von entspr. Benzaldoximen oder Cyaniden zeigt deutlich die Vorteile, welche das erstgenannte Verfahren inbezug auf das leichter zu beschaffende Ausgangsmaterial bietet, auch in Betreff der Ausbeuten dürfte es Vorzüge vor solchen Reduktionsmethoden besitzen.

Die bereits an früherer Stelle erwähnten Bromderivate von Ketonen, z. B. Phenacylbromid, welche mit Ammoniak Aldine, mit Acetamid Oxazole geben, konnte man ebenfalls mit Phtalimidkalium in Amine überführen.

Das Brom läfst sich in den Bromalkylphtalimiden durch andere Radikale (OH, SH, SCN, SeCN) ersetzen, bevor man die Abspaltung der Phtalsäure ausführt, wie Gabriel gezeigt hat, z. B. durch SH[4])

---

[1]) Gabriel: Ber. 20. 2226; Ber. 21. 566; Ber. 22. 1137. (Bromäthylphtalimid) Gabriel und Weiner. Ber. 21. 2671 (Brompropylphtalimid.)

[2]) Ber. 19. 1604.

[3]) Gabriel: Ber. 20. 2227. 2231; Gabriel und Hendefs. Ber. 20. 2869. Hafner: Dissert. Berlin 1889. (o Nitrobenzylamin, o Cyanbenzylamin, m Nitrobenz., p Nitrobenzylamin.)

[4]) Ber. 22. 1138.

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NCH^2CH^2Br + KSH$$

$$= C^6H^5\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NCH^2CH^2SH + KBr.$$

Aus diesem Merkaptophtalimid erhält man mit Salzsäure das Amidomerkaptom:

$$HS \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot NH^2.$$

Auch noch andere Reaktionen wie z. B. eine Nitrierung der Alkylphtalimide lassen sich vornehmen, Versuche wurden mit Phenacylphtalimid ausgeführt. Indessen hat man ja auch schon das Benzylacetamid zu nitrieren vermocht. Dank der Stabilität und Indifferenz des Phtalimidrestes sind überhaupt noch mancherlei Modifikationen des damit verbundenen Alkyls möglich, nach deren Ausführung man dann immer noch zur Erzeugung der Amidogruppe durch Wegnahme des schützenden Phtalylrestes schreiten kann. Eine phtalimidierte o Nitrozimmtsäure könnte z. B. zu einem im Pyridinkern amidierten Chinolin führen. Von Reduktionsmitteln wird die Phtalylgruppe angegriffen; reduciert man z. B. eine in solchen Alkylphtalimid vorhandene Nitrogruppe mit Zinn und Salzsäure, so tritt gleich das entsprechende Amidophtalimidin auf[1]), welches selbstverständlich nicht mehr wie ein Phtalimidkörper zerlegt werden kann, da sich an Stickstoff gebundenes Alkyl $(RCH^2)'$ nicht in derselben Weise glatt abtrennen läfst wie ein Säurerest. Hafner hat eine solche Spaltung mit Salzsäure wiederholt versucht und immer harzige unbrauchbare Substanzen, in einem Falle aus Oxybenzylphtalimidin:

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CH^2\end{matrix}\!\!>NCH^2C^6H^4 \cdot OH$$

daneben noch eine geringe Menge von Krystallen erhalten, welche:

$$C^6H^4\begin{matrix}COOH\\CH^2NH^2\end{matrix}$$

zu sein scheinen.

Die Möglichkeit einer Wiederherstellung der Phtalylgruppe und dann der regelrechten Spaltung ist für solche Reduktionsprodukte nicht ausgeschlossen.

---

[1]) Hafner. Dissert. Berlin 1889. S. 28.

Die im Vorhergehenden beschriebene Zerlegung der Alkylphtalimide ist bis jetzt nur in einem einzigen Falle nicht gelungen. Das von Gödeckemeyer[1]) aus Chloraceton und Phtalimidkalium erhaltene Acetonylphtalimid

$$CH^3COCH^2 \cdot NC^8H^4O^2$$

wird beim Erhitzen mit Salzsäure zerstört; mit ein Mol. Alkali in alkoholischer Lösung versetzt, spaltete es merkwürdiger Weise Phtalimidkalium ab. Es bleibt abzuwarten, ob noch analoge Fälle sich zeigen werden; ähnliche Schwierigkeiten bot das im zweiten Teil dieser Abhandlung zu beschreibende m Nitrophenacylphtalimid, doch scheint sich dort ein Ausweg aufzuthun.

Im Allgemeinen kann die Darstellung eines Amins als gesichert gelten, sobald man die Phtalimidverbindung in Händen hat. Bei Herstellung der Alkylphtalimide erfreuen wir uns immer von neuem der umfassenden Anwendbarkeit des citierten Gräbe-Pictet'schen Verfahrens. Es sind wenige Fälle bis jetzt konstatiert, bei denen eine Reaktion, da wo man sie erwarten durfte, überhaupt nicht erzielt werden konnte. Die Temperaturen, bei welchen eine Wechselwirkung des Phtalimidkaliums mit dem Alkylhaloïd eintritt, schwanken zwischen ziemlich weiten Grenzen, je nach der Beweglichkeit oder Trägheit des zu ersetzenden Halogens, welche abhängig ist von der Anwesenheit oder Abwesenheit negativer Gruppen in dem betreffenden Alkyl. Die folgende Tabelle mag dies erläutern:

Man erhitzt zur völligen Umsetzung Phtalimidkalium mit:

Benzylchlorid $C^6H^5CH^2Cl$ auf 180° 2 Stunden
o u m Xylylbromid $C^6H^4CH^3CH^2Br$ auf 200°
Äthylenbromid $BrCH^2CH^2Br$ auf 200° im Rohr 2 Stunden
oder auf 150° am Rückflufs 6 Stunden
Timethylenbromid $Br(CH^2)^3Br$ auf 170° 3 Stunden
Phenetolbromid $C^6H^5OC^2H^4Br$ auf 200° 2 Stunden.

Brompropiophenon $C^6H^5COC^2H^4Br$ bis 170°
Bromacetophenon $C^6H^5COCH^2Br$ » 150°
Chloraceton CH^3COCH^2Cl » 120°

---

[1]) Ber. 21. 2684.

o Nitrobenzylchlorid $C^6H^4NO^2CH^2Cl$	langsam von 100—130° oder längere Zeit auf 100°
p. Nitrobenzylchlorid	bis 130°
m »	» 120°
o Cyanbenzylchlorid $C^6H^4(CN)\cdot CH^2Cl$	» 120°
m Nitrobromacetophenon $C^6H^4NO^2COCH^2Br$	auf 80°
Pikrylchlorid $C^6H^2(NO^2)^3Cl$	» 72°

Am leichtesten und energischsten reagieren Nitro- und Cyanverbindungen; es ist hier in den meisten Fällen grofse Vorsicht beim Anwärmen nötig, widrigenfalls eine plötzliche Umsetzung in gröfserem Mafse mit beträchtlicher Erhitzung, oft unter Feuererscheinung, das ganze Produkt verdirbt. Die mittlere Gruppe zeigt die immer noch reaktionsfähigen Halogensubstitutionsprodukte der Ketone, zugleich ist hier die für eine Vergröfserung des Moleküls um indifferente Bestandteile nötige Erhöhung der Reaktionstemperatur deutlich erkennbar. Die gröfste Trägheit zeigt das nur an $(C^xH^y)'$ gebundene Halogen, auch bei Anwesenheit von Äthergruppen: Chloracetal konnte z. B. bis jetzt noch nicht mit Phtalimidkalium zur Reaktion gebracht werden.

Bei diesen in hoher Temperatur erst reagierenden Alkylhaloïden ist die Neigung mancher derselben, unter Halogenwasserstoffabspaltung zu dissociieren, wohl zu beachten. Man darf sich beim Erwärmen dieser Substanzen mit Phtalimidkalium der Dissociationstemperatur nicht nähern, da man sonst nur Phtalimid gewinnt. Die Frage liegt nahe, ob nicht vielleicht durch Anwendung eines Lösungsmittels die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden könnte. Auch in Lösung kann Dissociation eintreten: ob dieselbe der Grund ist, dafs Landsberg[1]) aus Jodäthyl und Phtalimidsilber in Benzollösung neben Jodsilber wesentlich Phtalimid erhielt, könnte durch die Raoult'sche Methode geprüft werden. Phtalimidkalium konnte mit einer Lösung von Bromacetophenon in Toluol anhaltend gekocht werden ohne Bildung von Phtalimid. Nach drei Stunden waren 40% des theoretisch möglichen Phenacylphtalimids gebildet, der Rest des Bromids war unverändert vorhanden, Phtalimid nicht nachweis-

[1]) Ann. 215. 195.

bar. Es erschien wünschenwert einmal beide Agentien, das Phtalimidsalz und das Alkylhaloïd gelöst reagieren zu lassen — non agunt corpora nisi soluta!

Benzylchlorid wurde zu einer siedenden Lösung von Phtalimidnatrium[1]) in absoluten Alkohol gegeben und noch so lange gekocht bis alles Chlornatrium feinpulverig abgeschieden war. Verwendet wurden 2,95 g Phtalimid, 0,45 g Natrium und 2,5 g Benzylchlorid, und erhalten wurden neben Phtalimid 1,55 g Benzylphtalimid vom Schmelzpunkt 116° (dessen Phtalaminsäure bei 158° unter Gasentwickelung schmolz). Gabriel hat aus Benzylchlorid und Phtalimidkalium 60%, also weit mehr von dem Körper erhalten.

In der Hoffnung, dafs ein status nascendi vielleicht eine bessere Ausbente liefern würde, kochte ich 6,3 g Benzylchlorid und 7,4 g Phtalimid in Alkohol und setzte alkoholisches Natron (aus 1,2 g Na) in kleinen Portionen zu; nachdem noch 2 Stunden gekocht worden, waren nur 1,5 g Benzylphtalimid gebildet, das übrige Phtalimid unverändert geblieben. Pikrylchlorid giebt mit einer siedenden alkoholischen Lösung von Phtalimidnatrium nur Spuren von Pikrylphtalimid[2]), daneben entsteht in gröfserer Menge eine aus heifsem Alkohol in feinen hellgelben Nadeln krystallisierende Substanz (Schmpt. 185—186°). Da ein zweckentsprechendes anderes Lösungsmittel[3]) für Phtalimidsalze zunächst nicht denkbar erscheint, ist wenig Hoffnung, dafs eine Alkylierung des Phtalimids in Lösung irgend einen der Vorteile bieten wird, die man von vorneherein von einem Arbeiten mit gelösten Agentien zu erwarten geneigt wäre. Wir bleiben somit betreffs Erlangung der Alkylphtalimide auf die Gräbe-Pictet'sche Darstellungsweise beschränkt, d. i. diese Körper sind uns nur so weit zugänglich, als die entsprechenden Alkylhaloïde mit dem trockenen festen Phtalimidkalium noch in Reaktion zu treten vermögen, das ist nun allerdings eine sehr grofse Anzahl derselben.

---

1) Das Salz ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.

2) Vergl. unten S. 45.

3) Zu bemerken ist, dafs Amylalkohol Phtalimidkalium oberhalb 200° scheinbar gar nicht angreift, während abs. Äthylalkohol es teilweise verändert.

Die interessanten und wertvollen Eigenschaften des Phtalimids regen die Frage an, wie sich die Verwendbarkeit anderer Imide zweibasischer Säuren zum gleichen Zwecke stellen wird.

In der Fettreihe ist nur das Imid der Bernsteinsäure leichter zugänglich. Seine auch in Alkohol leicht löslichen Alkalisalze lassen sich erst durch Äther wasserfrei abscheiden. Welche Ausbeute an Äthylsuccinimid Landsberg erhielt aus Natriumäthylat Succinimid und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung, hat er nicht angegeben. Die Bernsteinsäure dürfte, im Gegensatz zur Phtalsäure, nicht so leicht von dem salzsauren Amin zu trennen sein. Indessen sind Fälle möglich, wo der Eintritt des Phtalimidrestes ein bereits grofses Molekül so träge und reaktionsunfähig macht, dafs die gewünschte Spaltung nachher gar nicht mehr gelingt[1]). In solchen Fällen könnte der Succinimidrest Vorteile bieten, indem er eine ziemlich leichte Verseifbarkeit zeigt. Strache[2]) hat gefunden, dafs Propylensuccinimid

$$C^3H^6(NC^4H^4O^2)^2,$$

welches sich in überschüssigem kalten, Barytwasser klar löst, beim Kochen der Lösung bernsteinsauren Baryt abscheidet und dafs verdünnte warme Schwefelsäure in ähnlicher Weise zersetzend wirkt.

In der aromatischen Reihe kennt man ein interessantes Analogon des Phtalimids: das Sulfinid, es ist das Imid der o Sulfobenzoësäure; die Verwandtschaft beider Körper ist von Remsen und seinen Schülern dargethan worden. Es wird als »Sachcharin« fabrikmäfsig hergestellt und in den Handel gebracht.

Es bildet ein in kaltem Wasser äufserst leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliches Natriumsalz:

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}NNa + 2H^2O\cdot,$$

das entwässert und mit Jodäthyl erhitzt den Athyläther liefert[3]):

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}NC^2H^5$$

und letzterer giebt mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt Äthyl-

---

[1]) Vergl. unten S. 34.
[2]) Ber. 21. 2361.
[3]) Fahlberg u. List Ber. 20. 1598.

amin und o Sulfobenzoësäure, welche wenig löslich ist in Alkohol. Alkoholisches Kali erzeugt die o Äthylsulfaminbenzoësäure:

$$NH(C^2H^5)So^2 \cdot C^6H^4 \cdot COOH.$$

Das sind nun ganz dieselben Reaktionen wie beim Phtalimid, indessen giebt es doch einen Unterschied beider Körper, der gerade hier für uns interessant ist.

Dohme hat gefunden, dafs das Chlorid der o Sulfobenzoësäure, für das er die Formel:

$$C^6H^4 \begin{cases} COCl \\ SO^2Cl \end{cases}$$

wahrscheinlich macht, mit wässerigem Ammoniak gekocht Sulfinid bildet[1])

$$C^6H^4 \begin{cases} CO \\ SO^2 \end{cases} NH;$$

während doch der Phtalimid umgekehrt beim Kochen mit Ammoniak in Phtalamid übergeht. Es zeigt sich somit eine verhältnismäfsig gröfsere Neigung zur Schliefsung des Sulfinidringes und man kann gröfsere Stabilität desselben annehmen. Der wahrscheinlich gewordene Unterschied in der Constitution beider Körper ist folgender:

$$C^6H^4 \begin{cases} C = NH \\ CO \end{cases} O \quad \text{und} \quad C^6H^4 \begin{cases} CO \\ SO^2 \end{cases} NH;$$

doch bedürfen diese interessanten Verhältnisse noch weiterer Aufklärung.

Die Reihe der leichter zugänglichen Imide zweibasischer Säuren — nur diese können hier inbetracht kommen — ist hiermit bereits zu Ende. Man wird aber noch an eine andere Körperklasse denken, die man als Imide einbasischer Säuren oder sekundäre Amide betrachtet. Es sind nur wenige Glieder davon bekannt geworden. Sie entstehen durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch den Säurerest. Ein solcher Körper ist Streckers Diacetamid[2])

$$\begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix} \Big\rangle NH.$$

---

[1]) A. R. L. Dohme. Diss. Baltimore 1889, p. 14.

[2]) Ann. 103. 327.

Es existiert noch keine bequeme und ergiebige Darstellungsweise für diesen Körper. Er besitzt die basischen Eigenschaften der Acetamids nicht mehr. Metallsalze desselben sind noch nicht dargestellt.

Sehr leicht zugänglich ist das entsprechende Imid der Benzoësäure, das Dibenzamid[1])

$$\begin{matrix} C^6H^5CO \\ C^6H^5CO \end{matrix}\!\!>\!NH\,.$$

Man kennt davon ein, allerdings krystallwasserhaltiges und in diesem Zustand ätherlösliches, Natriumsalz. Entwässert würde dieses zweifach benzoylierte Aminbasen liefern, und diese mit ein Mol. Kali wahrscheinlich die einfach benzyolierten; mit 2 Mol. KOH Amine.

Noch eine andere Gruppe von Säureimiden, die zur Darstellung primärer Amine inbetracht kommen können, sind der acetylierte Harnstoff:

$$CO\!<\!\begin{matrix} NHCOCH^3 \\ NHCOCH^3 \end{matrix}$$

und seine Analoga. Die bei einer Spaltung seiner Substitutionsprodukte neben Kohlensäure auftretende Essigsäure wäre von dem Amin ebenso leicht zu trennen wie es die Phtalsäure ist. Alkalisalze sind von dem Diacetylharnstoff noch nicht hergestellt worden.

Hier schliesst sich das allereinfachste Säureimid an, es ist das Imid der ersten zweibasischen Säure, der Kohlensäure,

$$CO : NH$$

das Karbimid, oder die Isocyansäure. Ihr Kaliumsalz giebt mit Ätherschwefelsaurem Kalium oder mit Jodalkyl die Alkylkarbimide (Isocyansäureäther), die, wie bereits erwähnt, nur mit Schwierigkeit rein zu erhalten sind und welche mit Kali Amin und Kohlensäure geben: die Würtzsche Methode, welche uns das erste Amin geliefert hat.

Die interessante Wechselwirkung zwischen Alkylhaloïd und einem Metallsalz des Acetamids ist noch nicht weiter untersucht:

---

[1]) Barth, Sennhofer. Ber. 9. 975.

nur ein älterer Versuch von Markownikow[1]) liegt in dieser Hinsicht vor. Der genannte Forscher erhielt aus Jodäthyl und Quecksilberacetamid bei 100° eine jod- und quecksilberhaltige, wasserunlösliche Flüssigkeit, welche mit Alkali eine flüchtige Basis erzeugt, die er für Äthylamin hält[2]).

Das Quecksilberacetamid schmilzt, für sich allein erhitzt, bei 195° noch unzersetzt, zeigt aber bei mäfsig hoher Temperatur schon grofse Neigung zum Zerfall unter Abscheidung von metallischem Quecksilber[3]).

Ein Natriumsalz des Acetamids ist noch nicht beschrieben. Strecker hat gefunden, dafs beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes Acetamid anfangs reiner Wasserstoff entwickelt wird und erst nach einiger Zeit, wenn durch die Reaktion stärkere Erhitzung eingetreten ist, auch Kohlenwasserstoff sich bildet. Metallisches Natrium erzeugt in einer siedenden Benzollösung des Acetamids einen weifsen körnigen Niederschlag, der aber schwer von umhülltem Metall zu trennen ist. Diese Verhältnisse machen noch eingehende Untersuchungen wünschenswert, sie können vielleicht noch für die Darstellung von Aminen wichtig werden.

Indessen ist die Frage nach einer zweckmässigen und allgemeinen Darstellungsweise primärer Amine durch Gabriels Methode in ihrer jetzigen Gestalt für weite Bedürfnisse als gelöst zu betrachten. Durch zahlreiche Synthesen von Aminen, welche bisher nur schwer oder gar nicht zu erlangen waren und welche ihrerseits wieder zu interessanten Derivaten geführt haben, wurde dies bewiesen. Diese Methode ist ein neuer aufserordentlich wertvoller Apparat in der Hand der Forschung. Ihre Ableitung von der Hofmannschen Methode, ihre Analogie mit der Methode von Würtz wurde entwickelt: Es ist eine merkwürdige Thatsache, wie nach versuchter Einführung einer ganzen Reihe neuer Verhältnisse und Abänderungen zu dem gleichen Ende der Amin-

---

[1]) Jahresbericht 1863. 325.

[2]) Letzter Tage veröffentlichen Tafel und Enoch (Ber. 23, 105) die Beobachtung, dafs aus Silberbenzamid und Jodäthyl in der Kälte Benzimidoäthyläther entsteht.

[3]) Vergl. Oppenheimer und Pfaff Ber. 7. 624.

bereitung schliefslich wieder, als die vorgeschrittene Kenntnis der Verbindungen es gestattete, eine völlige Rückkehr stattfand zu dem Prinzip jener beiden ersten glänzenden und bahnbrechenden Arbeiten, mit welchen vor nun 40 Jahren das weite, reiche Gebiet der Stickstoffbasen entdeckt, erschlossen und in helles Licht gerückt worden ist.

II. Über die Darstellung einiger neuer Amine mittelst Phtalimidkalium.

A. Versuche zur Darstellung von Ketonaminen (zur Kenntnis der aromatischen Ketone).

Die gemischten Ketone, welche ein aromatisches und ein aliphatisches Radikal enthalten, deren einfachster Vertreter das Acetophenon ist

$$C^6H^5COCH^3$$

waren mit Ausnahme des genannten Körpers lange Zeit ziemlich kostspielige und schwer zugängliche Substanzen. Ihre hauptsächlichste Darstellungsmethode, die Destillation eines Gemenges der entsprechenden Kalksalze[1]), war eine wenig ergiebige. Daran mag es liegen, dafs die vollständigere Analogie der Reaktionen dieser Körper mit denen der Ketone der Fettreihe, insbesondere des Acetons, noch nicht in gröfserem Mafse dargethan worden ist. Am meisten noch ist das Acetophenon bearbeitet worden.

In neuerer Zeit ist durch die Friedel-Krafftssche Synthese aus Säurechlorid und Benzol ein Teil der aromatischen Ketone wesentlich leichter zugänglich geworden. Eine sehr brauchbare Darstellungsmethode nach diesem Prinzip haben vor einigen Jahren Claus und Wollner[2]) ausgearbeitet.

---

[1]) Wenn in grofsem Mafsstabe gearbeitet, und die Erhitzung des Gemenges von essigsaurem und benzoësaurem Calcium in geeigneter Weise rasch ausgeführt wurde, hat man leidlich gute Ausbeute an Acetophenon erhalten.

[2]) Ber. 18. 1856.

Das Studium dieser Ketone wird infolgedessen wieder in umfangreicherem Mafse betrieben. Im Folgenden sei auch ein Beitrag zur Kenntnis dieser Substanzen geliefert.

Isobutyrophenon

oder Isopropylphenylketon

$$C^6H^5COCH(CH^3)^2.$$

Dieses Keton wurde zuerst von Popow[1]) durch Destillation der gemengten Caliumsalze der Benzoë- und Isobuttersäure dargestellt und mit einem Siedepunkt von 209—215°, angegeben. Der Körper ist in neuerer Zeit von Rattner[2]) mit Hülfe der Friedel-Krafftsschen Synthese aus dem Säurechlorid, überschüssigem Benzol und $AlCl^3$ erhalten worden. Nach Rattner siedet sein Produkt fast unzersetzt bei 208—215°, besitzt stehenden Geruch und seine Ätherlösung fluoresciert.

Offenbar ist in beiden Fällen keine reine Substanz erhalten worden. Durch Anwendung der oben erwähnten Claus-Wollner'schen Methode erhielt ich den Körper rein.

Aluminiumchlorid wurde mit Schwefelkohlenstoff bedeckt und ein Gemenge gleicher Moleküle Isobutyrylchlorid und Benzol allmählich zugegeben mit der Vorsicht, dafs die bald beginnende stürmische HCl-Entwickelung vor jedem neuen Zusatz der Agentien etwas nachgelassen hatte. Das Produkt wurde in viel kaltes Wasser eingetragen und letzteres dann mit Äther ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Äthers wurde mit Wasserdampf destilliert, dann das erhaltene farblose Öl fraktioniert.

Von diesem ging wenig bis 160° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 217°, wo die Hauptmenge gleich constant überdestillierte. Der Siedepunkt war bei wiederholter Fraktion unverändert 217° (uncorr.). Bei Anwendung von 6 Teilen $AlCl^3$ (Krystalle), 5 Teilen Benzol und 4,5 Teilen Isobutyrylchlorid wurden ca. 40% der theoretischen Menge des reinen Ketons erhalten.

Durch Wiederholung der Destillation wurde der anfangs

---

[1]) Ber. 6. 1255.

[2]) Dissertation Göttingen 1888, S. 8.

stechende Geruch gemildert, aromatischer, nicht so rein aber ähnlich dem des Propiophenons.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{12}O$
C = 80, 74 %.	C = 81,08.
H = 8, 35 %.	H = 8,11.

Bemerkenswert ist, dafs der analysenreine Körper auch in der Kältemischung von Kochsalz und Schnee nicht fest wird. Seine Ätherlösung fluoresciert nicht.

Ein durch Brom in der heifsen Eisessiglösung erzeugtes Bromid gab mit Phtalimidkalium erhitzt ein stickstoffhaltiges schweres braunes Öl, das nicht krystallisieren wollte. Versuche auf anderem Wege das α Bromisobutyrophenon herzustellen, sind noch nicht zum Abschlufs gelangt. Unter anderem wurde Isobutyrylchlorid bromiert. Die Operation läfst sich bequem bei 100° im Einschlufsrohr ausführen.

Das Reaktionsprodukt krystallisiert nach Entfernung des Überdrucks in grofsen durchsichtigen Tafeln. Es siedet unter Zersetzung bei ca. 200° und liefert mit Wasser α Oxyisobuttersäure, erkennbar durch ihr charakteristisches Zinksalz. Das Bromisobuttersäurechlorid lieferte mit $AlCl^3$ und Benzol eine halogenhaltige ölige Substanz (Anilinverb. schm. 165°).

Propiophenon

$C^6H^5COC^2H^5$, wurde wie das vorige Keton dargestellt[1]) und 50 % der Theorie an reinem Keton erhalten. Es siedet bei 215° (uncorr.), bei niederer Temperatur erstarrt es und schmilzt bei ca. 20°. Bei gewöhnlischer Temperatur ist das Propiophenon ein farbloses Öl von lieblichem, reinem, aromatischen Geruch. Kleine Stückchen des festen Ketons auf Wasser geworfen gerieten zunächst in lebhafte Rotation und blieben zuletzt ruhig auf der Oberfläche liegen. Einzelne Stückchen sanken wenn sie untergetaucht wurden, andere stiegen wieder.

---

[1]) Vergl. Pampel. Ber. 19. 2896.

Als Propiophenon zwischen Glasstöpsel und Flaschenhals zur Krystallisation kam, zersprengte es den letzteren (Volumenvergröfserung?).

Kondensationsversuche.

Durch Wasserabspaltung und Zusammentritt der Moleküle des gebildeten Acetylenderivats liefern Ketone Benzolderivate. So liefert das Aceton durch Destillation mit Schwefelsäure Mesitylen. Einfach durch Sättigen von Acetophenon mit Chlorwasserstoff erhielten Berthold und Engler[1]) Triphenylbenzol. Eine Verallgemeinerung der letzteren Reaktion wurde öfters versucht, doch ohne Erfolg. Auch heim Propiophenon wollte sie mir nicht gelingen.

Beim Einleiten von Salzsäuregas bräunt sich das Keton, scheidet aber nichts festes aus. Es enthält dann eine geringe Menge mit Wasserdampf teils schwerflüchtiger, teils nicht flüchtiger Substanz. Läfst man dagegen ein Gemenge gleicher Volume Propiophenon, Eisessig und Schwefelsäure (kalt gemischt) bei Sommertemperatur über Nacht stehen, so hat sich eine reichliche Menge weifser fester Substanz ausgeschieden, die sich noch vermehrt. Dieselbe enthält Anteile, die bei etwas über 120° schmelzen, schliefst aber allem Anscheine nach das erwartete Triphenyltrimethylbenzol nicht in grofser Menge ein. Es konnte bei Verarbeitung des immerhin wertvollen Materials nur auf gute Ausbeuten an dem zuletzt genannten Kohlenwasserstoff ankommen, welcher theoretisch interessante Derivate zu liefern verspricht. Deshalb wurde das Gemenge der Kondensationsprodukte nicht weiter untersucht. Doch ist die thatsächliche Bildung einer reichlichen Menge von Kondensationsprodukten auf dem beschriebenen Wege insofern interessant, als man verschiedentlich bei ähnlichen Körpern mit Anwendung von Salzsäuregas zu gar keinem Resultate gekommen ist.

Das Isobutyrophenon scheidet mit Eisessig und Schwefelsäure gemischt auch nach längerer Zeit nichts festes aus und scheint von dem Kondensationsgemisch überhaupt nicht angegriffen

---

1) Ber. 7. 1123.

zu werden. Es war hier überhaupt ein anderes Verhalten vorauszusehen, da das zweite H benachbart dem CO durch CH^3 ersetzt ist.

Korrespondierende Versuche mit Acetophenon ergaben bei wechselnder Menge der gleichen wasserentziehenden Agentien einmal viel, einmal weniger Triphenylbenzol, gleichfalls neben mit Wasserdampf schwer flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen, welche vielleicht Zwischenprodukte nach Art des bei Kondensation des Acetons gebildeten Phorons und des Mesityloxyds sind. Von gröfserem Interesse ist die Darstellung eines Propiophenonamins; dazu mufste zuerst das

Brompropiophenon

bereitet werden. Die Bromierung des Propiophenons wurde zuerst nach Pampels Vorschrift[1]) ausgeführt, doch entstand dabei ein dunkles Öl, welches sich für die Phtalimidierung unbrauchbar erwies; es gab mit Phtalimidkalium ein schwer zu verarbeitendes Gemenge von krystallisierter und schmieriger Substanz. Man erhält dagegen das Brompropiophenon auf folgende Weise in genügend reinem Zustande:

Darstellung: Zu der Lösung des Propiophenons in Eisessig wurde ein Mol. Brom gegeben, die dunkelrote Lösung tüchtig durchgeschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Tritt die Reaktion von selbst ein, so regt man sie durch Eintauchen des Gefäfses in warmes Wasser an. Die Wärmezufuhr darf nicht andauern. Die Flüssigkeit stöfst langsam und bald darauf heftiger Bromwasserstoff aus, während die Farbe des Broms fast momentan verschwindet; man gieſst alsdann sofort in viel kaltes Wasser und zwar unter lebhaftem Umrühren, um das Produkt dem schädlichen[2]) Einflufs der Bromwasserstofflösung in Eisessig zu entziehen. Das Bromid sinkt als schweres farbloses Öl zu Boden und wird durch Auswaschen mit sehr verdünnter Sodalösung und mit Wasser gereinigt.

---

[1]) Ber. 19. 2897.

[2]) Vergl. unten S. 33.

Eigenschaften: Bei 0° erstarrt es zu einem Aggregat gleichmäfsiger, harter, weifser Krystalle. Von einem öligen Nebenprodukt wie ein solches bei der Bromierung von Acetophenon stets in reichlicher Menge auftritt, ist hier nichts zu bemerken. Aus Äther erhält man bei niederer Temperatur 6seitige Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt einige Grade über 0. Die Dämpfe, welche der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur aushaucht, greifen die Augen in unerträglicher Weise an.

Es empfiehlt sich die Bromierung in kleinen Portionen und in geräumigem Kolben vorzunehmen, weil durch heftige Bromwasserstoffentwicklung etwas von dem Bromid herausgeschleudert werden kann. Mit einer Lösung der Substanz bespritzte Gegenstände zeigen noch, nachdem sie monatelang an der Luft gestanden, die unerträgliche Reaktion des Bromids auf die Augen.

Eine Analyse ergab etwas zu wenig Brom; nachträglich zeigte sich, dafs die Substanz eine Spur Propiophenon eingeschlossen hatte.

Bromiert man Acetophenon auf gleiche Weise in Eisessiglösung und läfst, nachdem die Flüssigkeit farblos geworden, noch länger stehen, so färbt sie sich schmutzigrot und allmählich dunkler, namentlich rasch, wenn die Erwärmung fortgesetzt wird; es ist dann an Stelle des krystallisierbaren Bromacetophenons eine braune Schmiere entstanden, wenig Triphenylbenzol uud eine kleine Menge mikroskopischer Prismen, die nur in siedendem Nitrobenzol löslich sind und bei ca. 300° schmelzen.

m. Nitrophenacylphtalimid.

Gleiche Moleküle Nitrophenacylbromid[1])

$$C^2H^4(NO^2)COCH^2Br$$

und Phtalimidkalium wurden innig verrieben und unter Ausschlufs von Feuchtigkeit im Wasserbad erwärmt. Eine Reaktion trat schon bei etwa 70° ein; zur Vollendung derselben wurde noch

---

[1]) Bereitet nach der Angabe von Hunnius Ber. 10, 2008. Zum Reinigen und Umkrystallisieren von Bromacetophenon benutzte ich Petroleumäther, woraus man ein schönes reines Produkt in blendend weifsen regelmäfsigs seitigen Blättchen erhält.

eine Stunde auf 100° weiter erhitzt. Durch Auskochen mit Wasser befreit man die Masse von Bromkalium und etwas Phtalimid und erhält den Rückstand durch Umkrystallisieren aus heifsem Eisessig in beiderseitig zugespitzten braunen Kryställchen, welche bei 204° schmelzen und m-Nitrophenacylphtalimid:

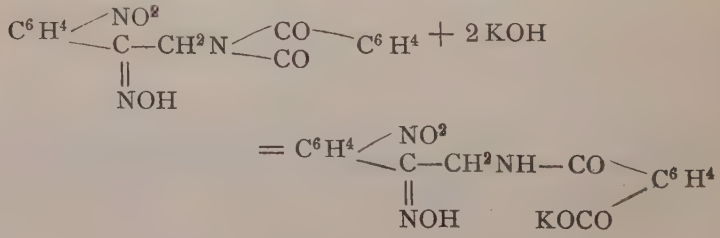
sind.

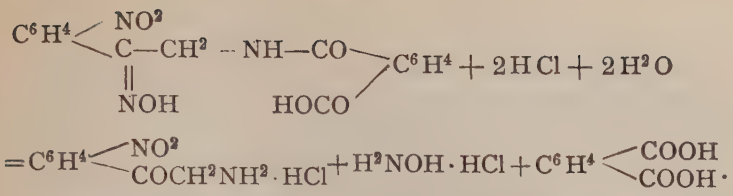
Berechnet	gefunden
C = 61,94. %	C = 61,88. %
H = 3,23. »	H = 3,43. »

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und wenig in kaltem Eisessig.

Mit Salzsäure im Einschlufsrohr kann derselbe nicht zerlegt werden, da er nur langsam angegriffen wird und dann tiefgehende Zersetzung erleidet. — Dies war zu erwarten, da auch die Stammsubstanz des Körpers, das Acetophenon sich gegen Salzsäure bei 180° unbeständig zeigte, indem sie in ein braunes Harz verwandelt wurde. Von kochender wässriger Kalilauge wird das m Nitrophenacylphtalimid gar nicht angegriffen. Ein siedendes Gemisch von rauchender Salzsäure und Zinn scheint gleichfalls nicht einzuwirken.

Die Versuche einer Abspaltung der Phtalylgruppe hatte ich infolge aufgegeben, bis mir nach Abschluſs dieser Arbeit die Möglichkeit auffiel, durch intermediäre Darstellung des Oxims zum Ziele zu kommen. Der Versuch mit einer kleinen Menge Substanz, die mir noch verblieben war, scheint die Erwartung zu bestätigen. Das Oxim mufste in wässrigem Alkali löslich sein und auf diese Weise zugleich auch die Phtalaminsäure herstellbar; Salzsäure regeneriert aus Oximen die Ketone, Salzsäure spaltet Phtalaminsäure in Amin und Phtalsäure





Nitrophenacylphtalimid wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Eisessiglösung mehrere Stunden gekocht, das Reaktionsprodukt in Natronlauge gelöst, von unverändertem Keton abfiltriert und das Filtrat mit wenig Essigsäure übersättigt. Nach einiger Zeit schieden sich weifse concentrisch gruppierte Nadeln ab, die getrocknet bei 191° schmolzen. Aus Alkohol, und ebenso aus Essigsäure (von 50 %), erhält man feine sehr leichte Nadeln vom selben Schmelzpunkt. Der Körper schäumt beim Schmelzen heftig auf (Wasserabspaltung?). Die Analyse ergab:

Berechnet für $C^{16}H^{13}N^3O^6$	Gefunden:
C = 55,98.	C = 56,05 %.
H = 3,50.	H = 4,09 »

Entstehung der Substanz, ihre Löslichkeit und die Analyse lassen die Phtalominsäure des Oxims vermuten.

Nach längerem Kochen des Körpers mit Salzsäure waren vorhanden: Phtalsäure, etwas zurückgebildetes[1]) Nitrophenacylphtalimid und die salzsaure Lösung einer Basis (wohl mit Hydroxylamin vermischt.) Ein Tropfen dieser Lösung hinterläfst beim Eintrockenen an der Luft eine schöne violette Farbe[2]). Platinchlorid giebt eine schwer lösliche Fällung, Kali den charakteristischen Geruch einer Basis, Ammoniak giebt eine rostbraune Ausscheidung (Aldin?).

Leider reichte die Substanz nicht aus, weder für eine Controlanalyse der fraglichen Säure oder eines Salzes derselben, noch für irgend eine Bestimmung der Basis.

---

1) Vergl. unten S. 43.

2) $C^6H^5COCH^2NH^2 \cdot HCl$ hinterläfst im gleichen Falle eine rosenrote Färbung.

Propiophenonphtalimid.

Gleiche Moleküle Brompropiophenon und Phtalimidkalium werden im Kolben mit engem Luftkühlrohr in einem Ölbad erwärmt, tüchtig durcheinandergeschüttelt. Bei 165—170° findet Einwirkung statt, die Blättchen des Kaliumsalzes verschwinden und man hat, nachdem nochmals kräftig geschüttelt und noch kurze Zeit erwärmt worden, eine gleichmäfsige, zähflüssige gelblich braune Masse, die beim Erkalten erstarrt. (Am Kühlrohr hatte sich ein wenig Propiophenon niedergeschlagen, dessen angenehm aromatischer Geruch sich deutlich unterschied von dem daneben schwach wahrnehmbaren stechenden Geruch des Bromids.) Die Reaktionsmasse wird mit warmem Alkohol aufgenommen, wobei Bromkalium zurückbleibt. Den Alkohol verjagt man und entfernt aus dem Rückstand durch Kochen mit Wasser etwas Phtalimid; die wasserunlösliche Substanz giebt aus Alkohol schöne grofse Prismen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Äther, schmilzt bei 85° und ist Propiophenonphtalimid

$C^6H^5COC^2H^4NC^8H^4O^2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,12 %.	C = 72,56 %
H = 4,66 »	H = 5,00 »
N = 5,02 »	N = 5,62 u. 5,66.

Propiophenonphtalaminsäure.

Das Propiophenonphtalimid löst sich beim Erwärmen mit einem Molekül wässrigen oder alkoholischen Kalis auf, wobei das Kaliumsalz der entsprechenden Phtalaminsäure entsteht. Nach genügender Verdünnung werden aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure feine Nadeln der freien Säure vom Schmelzpunkt 140° niedergeschlagen; während dieselbe aus concentrierter Lösung zunächst als plastische Masse ausfällt, welche bald fest, krystallinisch wird. Die Zusammensetzung ist:

$C^6H^5 \cdot CO \cdot C^2H^4 \cdot NH \cdot CO \cdot C^6H^4 \cdot COOH$:

Berechnet	Gefunden	
C = 68,68 %.	C = 68,00.	—
H = 5,05	H = 5,31.	—
N = 4,71	N = —	4,90.

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Säure gelöst, wobei sie teilweise unter Wasserabgabe in das Propiophenonphtalimid verwandelt wird. Dieselbe Umwandlung erleidet sie auch durch zweitägiges Erwärmen auf 100° ziemlich vollständig, wobei in geringer Menge daneben eine harzige aromatisch riechende Substanz auftritt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes in Wasser hinterläfst im Vakuum einen durchsichtigen Syrup, dessen Lösung in wenig Wasser bei weiterem Wasserzusatz sich zuerst trübt. Die neutrale Lösung giebt mit Kupferoxidsalzen einen hellblauen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist, beim Erwärmen mit Wasser zu einem grünen Harze schmilzt. Pbo-salz giebt weifsen, Fe^2O^3salz hellbraunen Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein weifser voluminöser Niederschlag, löslich in Wasser und Alkohol; es kann in der Wärme nicht unzersetzt getrocknet werden. Im Vakuum bis zur Constanz getrocknet, ergab es 26,96 % Silber.

$C^6H^5COC^2H^4NHCOC^6H^4COOAg$ erfordert 26,73 % Silber; das nur im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält

25,73 % Ag,

was dem vorigen Salze plus 1 Mol. H^2O entspricht (erfordert 25,83).

Beim langsamen Erhitzen im Tiegel giebt das Silbersalz ein geringes Sublimat leichter federartiger Kryställchen, die sich als Phtalimid erwiesen.

Propiophenonamin $C^6H^5COC^2H^4NH^2$.

Durch einstündiges Kochen mit concentrierter Sälzsäure wird die Propiophenonphtalaminsäure zerlegt in Phtalsäure und das genannte Amin. Daneben bildet sich ein schwarzes Harz, in welchem etwas zurückgebildetes Propiophenonphtalimid vorhanden ist. Die Lösung des salzsauren Amins wird kalt von dem Harze und der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert, zur Trockne verdunstet (bei gelinder Wärme) und der Rückstand in wenig kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Phtalsäure vollständig zurückbleibt. Das Chlorhydrat ist in Wasser conc. Salzsäure und abs. Alkohol leicht löslich. Krystallisiert erhält man es aus abs.

Alkohol durch fällen mit abs. Äther. Im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet ergab es

gefunden 19,65 % Cl.

Die Formel $C^6H^5COC^2H^4NH^2 \cdot HCl$ erfordert 19,14 %.

Das Pikrat, gelbe Nadeln, bräunt sich schon bei 140°, schmilzt und wird schwarz bei 160°, zeigt lebhafte Gasentwickelung bei 170°.

Die Analysenzahlen stimmen auf

$C^6H^5COC^2H^4NH^2 \cdot C^6H^2(NO^2)^3OH$.

Berechnet.		gefunden.	
C = 47,62 %.	C =	47,86.	—
H = 3,71.	H =	4,33.	—
N = 14,82.	N =	—	15,15 %.

Chloroplatinat: $(C^6H^5COC^2H^4NH^2 \cdot HCl)^2 Pt.Cl^4$.

Eine Lösung des salzsauren Amins in Alkohol und eine alkoholische Platinchloridlösung wurden zusammengegeben und von einer eintretenden Trübung rasch abfiltriert. Die Lösung alsdann im Vakuum eingeengt, scheidet schöne orangerote Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und gepulvert im Vakuum getrocknet wurden. Das Platin als Sulfid gefällt, ergab:

gefunden		berechnet.
I	II	
27,69 %	27,56 %.	27,50 %. Pt.

Das Propiophenonamin

zeigt die Isonitrilreaktion. Mit Kali abgeschieden, scheint es sich sehr bald zu zersetzen, wobei braune Schmieren entstehen. Ammoniak giebt nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung, die sich langsam vermehrt und in dem klaren Filtrat bald von neuem eintritt. Der Filtrierrückstand gab mit Salzsäure eine feuerrote Lösung, deren Farbe beim Erwärmen verschwand.

Einwirkung von Ammoniak auf Brompropiophenon und auf Propiophenonamin.

Eine Lösung von salzsaurem Propiophenonamin wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Äther fortgesetzt ausgeschüttelt. Dabei gingen ein fester bei 124° (nach dem Um-

krystallisieren) schmelzender Körper (A) und stark aromatisch süfslich riechende Substanz in den Äther über[1]).

Brompropiophenon gab mit alkoholischem Ammoniak auch nach längerem Stehen keine Ausscheidung. Nach einigen Wochen liefs ich die Lösung in offener Schale freiwillig verdunsten. Weifse undurchsichtige Blättchen schieden sich aus neben einem Harz und flüchtiger wohlriechender Substanz. Die Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisiert zu farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 114°. Nach dem Erkalten und Erstarren lag der Schmelzpunkt etwas höher und nach andauerndem Erhitzen auf 150° war unter Gewichtsverlust eine Substanz (B) entstanden, welche bei 124° konstant schmolz. Lösen in Alkohol oder Benzol erzeugt nicht wieder die niedriger schmelzende Substanz.

Dieser Körper und die Substanz (A) scheinen identisch zu sein. Beide sind schwache Basen, lösen sich in warmer starker Salzsäure auf; beim Erkalten scheiden solche Lösungen durchsichtige feine Nadeln aus (salzsaures Salz?), die an der Luft weifs, undurchsichtig und im Vakuum über Kalk rasch chlorfrei werden. Wasser scheidet aus der salzsauren Lösung weifse Substanz, die freie Base, ab.

Die salzsauren Lösungen scheiden in beiden Fällen mit Platinchlorid gelbes krystallisiertes Doppelsalz aus, das von B ist etwas mehr orange gefärbt. Im Schmelzröhrchen erhitzt, geben beide Doppelsalze, ohne vorher zu schmelzen, ein weifses festes Destillat und schwarzen Rückstand. Wasser scheidet aus beiden Doppelsalzen, indem Platinchlorid in Lösung geht, einen weifsen festen Körper aus (Schmelzp. bei A 120°, bei B 124°).

Beim Vergleichen der Doppelsalze wurde erhalten aus

Salz A.	Salz B.
21,32 % Pt.	21,13 % Pt.

Ein Dimethyldiphenylaldinchloroplatinat von der Zusammensetzung: $[(C^6H^5)^2(CH^3)^2C^4N^2 \cdot HCl]^2 Pt.Cl^4$ erfordert 20,93 %.

Leider reichte das Material nicht aus für eine weitere Untersuchung des interessanten Körpers.

---

[1]) Daneben ist noch bei 114° schmelzende, erst nach dem Erhitzen bei 124° schmelzende Substanz vorhanden.

Bemerkenswert ist die grofse Verschiedenheit des hier vorliegenden fraglichen Aldins von dem Diphenylaldin L. Wolffs (dem Isoindol), welches 70° höher schmilzt eine gefärbte und schwerlösliche Substanz ist.

Definitiv nachgewiesen ist die Stellung des Broms im Brompropiophenon noch nicht; nicht einmal dafs die Substanz einheitlich. Doch ist letzteres wahrscheinlich, wegen des einheitlichen Aussehens des Bromids und weil daraus nur ein Phtalimidkörper und aus diesem wieder nur eine Phtalaminsäure erhalten wurde. Für die Stellung des Broms könnte in Analogie mit dem Bromierungsprodukt der Propionsäure die Nachbarschaft zur CO gruppe erwartet werden, dies bedarf aber noch eines Beweises.

Vom Diphenylaldin ist noch kein Chloroplatinat beschrieben. Zum Vergleiche stellte ich ein solches dar: Die noch warme Lösung des Diphenylaldins in rauchender Salzsäure wird unter Umrühren mit einer Lösung von Platinchlorid in rauchender Salzsäure versetzt. Dunkelrotbraune bronceartig schimmernde Blättchen scheiden sich ab. Das trockene Salz bildet zerrieben ein rotes Pulver, es schmilzt noch nicht gegen 300° und ändert noch kaum das Aussehen bei dieser Temperatur. Hält man das Schmelzröhrchen mit der Substanz in die Flamme, so entsteht ein festes Destillat und schwarzer Rückstand. Wasser oder verdünnte Salzsäure, am raschesten Alkohol, entziehen dem Doppelsalz Platinchlorid und scheiden die freie Basis als weifsen Körper aus.

Dafs die Zersetzung eine vollständige, zeigt folgender Versuch:

Durch Behandeln des Doppelsalzes mit verdünnter Salzsäure und Fällen des Filtrats mit H^2S, erhielt ich

29,25 % Pt.

Durch Verglühen des bei 100° getrockneten Salzes

29,70 % Pt.

$(C^6H^5)^2C^4N^2H^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ fordert 30,33 %.

Das Diphenylaldin fungiert also zweisäurig, so wie sich mit einer Ausnahme sämmtliche Aldine in ihren Platindoppelsalzen

zeigen. Die Ausnahme bildet das Dimethyldipropylaldin mit $(C^{12}H^{20}N^2 \cdot HCl)^2 PtCl^4$, dem sich die vorhin beschriebene Base anzuschliefsen scheint.

B. Phenoxäthylamin.

Aus Bromäthylphenyläther hat Weddipe mit alkoholischem Ammoniak keine primäre Basis erhalten: Im Folgenden sei die Darstellung einer solchen mittelst Phtalimidkalium beschrieben:

Der zu diesem Versuche nötige β-Bromäthyläther[1]) wurde auf folgende Weise bereitet. Phenol 1 (Mol) und Natrium (1 At) wurden in Alkohol gelöst und nach Zusatz von 4 Mol. Äthylenbromid 3 bis 4 Stunden im Wasserbad gekocht; dann der Alkohol zugleich mit der Hauptmasse des überschüssigen Äthylenbromids abdestilliert. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung von überschüssigem Phenol mit verd. NaOH und befreit das daraus mit Dampf überdestillierte Öl vom Äthylenbromid, indem ein trockner Luftstrom längere Zeit bei 130° hindurchgeleitet wird. Das so erhaltene dunkle Öl besteht wesentlich aus Bromäthylphenyläther und ist für die Umsetzung genügend rein.

Phenoxäthylphtalimid.

Gleiche Moleküle Phtalimidkalium und Bromäthylphenyläther werden tüchtig durchgeschüttelt und im Kolben im Ölbad 2 Stunden auf 190—200° erwärmt. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu kugeligstrahligen Krystallmassen. Durch Auskochen desselben mit Wasser werden Bromkliaum und Phtalimid entfernt.

Der Rückstand löst sich leicht in heifsem Alkohol und fällt daraus beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. In Benzol ist die Substanz leichter löslich und bildet daraus grofse Krystalle. Der Schmelzpunkt 129° bleibt konstant auch nach dem Erhitzen auf 250°. Die Ausbeute betrug etwa 14 g aus 17 g des Bromids.

---

[1]) Weddige. Journal für praktische Chem. N. F. 24. 242.

Die Analyse ergab für

$C^6H^5OC^2H^4NC^8H^4O^2$

stimmende Werte:

erfordert:	gefunden:
C = 71,91. %	I C = 72,34 II—III 71,46.
H = 4,87 »	H = 5,38 — 5,10.
N = 5,24 »	N = — 5,27 —

Phenoxäthylphtalaminsäure.

Das Phenoxäthylphtalimid geht durch Erwärmen mit 1 Mol. verd. wässriger KOH in das Kaliumsalz dieser Säure über. HCl scheidet aus dieser Lösung die freie Säure als zähe plastische Masse ab. Die milchige Trübung der überstehenden Flüssigkeit verschwindet bald unter Abscheidung leichter schneeweifser Kryställchen derselben Substanz und auch die Hauptmasse erstarrt bald krystallinisch.

Durh wiederholtes Lösen in verd. Ammoniak und Versetzen der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure, wobei der Niederschlag erst nach einiger Zeit und dann krystallisiert erscheint, gewinnt man ein reines Produkt, das im Vakuum getrocknet auf

$C^6H^5OC^2H^4NH \cdot CO \cdot C^6H^4COOH$

stimmende Werte ergab:

gefunden:	berechnet:
C = 67,12 %.	C = 67,37. %
H = 5,52 »	H = 5,26 »

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 125°, also auffallend nahe bei demjenigen des Imids (129°). Dieselbe geht aufserordentlich leicht unter Wasserverlust in das Imid über.

Steigert man nach dem Schmelzen der Säure die Temperatur, so ist bei etwa 140° Gasentwickelung zu bemerken, und wenn diese Reaktion vorüber, schmilzt das Produkt nach dem erstarren konstant bei 129°.

Die Säure löst sich leicht in kaltem Alkohol, leitet man HCl gas in eine solche Lösung, so scheidet sich sofort das Anhydrid in Krystallen vom Schmelzpunkt 129° ab.

Schon durch Erhitzen der Säure mit Alkohol allein, findet eine vollständige Wasserabspaltung im selben Sinne statt, daneben entsteht eine Spur freies Amin.

Auch heim Erhitzen des Natriumsalzes der Phenoxäthylphtalaminsäure mit Alkohol im Rohr, bildete sich neben verschiedenen anderen Produkten Phenoxäthylphtalimid.

Die Phenoxäthylaminsäure bildet ein gut krystallisierendes Ammoniaksalz. Die Lösung desselben wird von Silber- und Bleisalz weifs gefällt, von Kupferoxydsalz hellbau, von Eisenoxydsalz hellgelbbraun; die Fällungen sind in Wasser löslich.

Zur Spaltung der Säure wurden 10 g derselben mit der 5—6 fachen Menge der conc. Salzsäure gekocht. Als eine Verminderung der ungelösten Substanz nicht mehr zu bemerken war, konnten 3,4 g salzsaures Amin isoliert werden neben 2,3 g Phtalsäure und 3,25 g Phenoxäthylphatlimid[1]), welches sich durch Wasserabspaltung aus der Phtalaminsäure zurückgebildet hatte und welches durch Kochen mit Salzsäure nicht mehr verseift werden kann.

Diese Thatsache der Rückbildung einer Teils des Imids beim Kochen einer Alkylphtalaminsäure mit Salzsäure ist bemerkenswert, sie scheint wiederholt vorzukommen, sie ist hier zum ersten Male aufgefallen. Phenacylphtalaminsäure soll sich zwar nach Gödekemeyer[2]) glatt spalten in Phtalsäure und Esoamidoacetophenon, bei gelegentlicher Wiederholung des Versuchs (zur Darstellung von Isoindol) erhielt ich beim Kochen desselben Körpers mit Salzsäure neben den beiden Spaltungsprodukten eine nicht unbeträchtliche Menge zurückgebildetes Phenacylphtalimid[3]).

Phenoxäthylamin.

Diese Base ist der Phenyläther des Wurtz'schen Äthoxylamins. Der vollkommen leicht lösliche Anteil der Spaltungsprodukte der Phenoxäthylphtalaminsäure ist das Chlorhydrat

---

[1]) Oben angegebene Analyse III ist mit diesem Produkt ausgeführt.
[2]) Ber. 21. 2687.
[3]) Vergl. auch Gabriel: Ber. 22. 2226.

der Base. Durch Eindampfen und Aufnehmen in wenig kaltem Wasser entfernt man die letzte Spur von beigemengter Phtalsäure und setzt zu dem eingeengten Filtrat rauchende Salzsäure. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt aus Alkohol lange flache Nadeln liefert, welche bei 215° schmelzen. Die Substanz zeigt nach dem Wiedererstarren unverändert den gleichen Schmelzpunkt.

$C^6H^5OC^2H^4NH^2 \cdot HCl$

erfordert:	gefunden:
20,46 % Cl	20,39 % Cl.

Das Pikrat $C^6H^5OC^2H^4NH^2 \cdot C^6H^3N^3O^7$ körnige Fällung kleiner hellgelber Kryställchen

Gefunden	Berechnet.
15,08 %. N.	15,26 %. N.

Das Chloroplatinat $(C^6H^5OC^2H^4NH^2HCl)^2PtCl^4$ scheidet sich aus der warmen conc. gelben Lösung in goldgelben sternförmig gruppierten Nädelchen aus.

Gefunden.	Berechnet.
28,49 %. Pt.	28,47 %. Pt.

Auch ein Nitrat krystallisiert gut.

Kali scheidet aus dem salzsauren Salz die freie Basis als farbloses Öl ab, welches unzersetzt destillierbar ist. Das Destillat wurde sofort über Kalk in den Exsiccator gestellt, zeigte aber schon andern Tags 1 % N zu wenig und mit Salzsäure ein geringes Aufbrausen. Nach einiger Zeit war das Amin vollständig zu den durchsichtigen grofsen Krystallen eines Karbonats erstarrt.

C. Verhalten von Phtalimidkalium gegen aromatische Halogenverbindungen.

Versuche zur Amidierung des Pyridinkerns mittelst Phtalimidkalium hatten nur ein negatives Resultat. Im *α* Chlorchinolin erscheint das Cl ziemlich beweglich. Schon beim Erhitzen des Körpers mit Wasser auf 120° wird alles Cl durch OH ersetzt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge bildet sich der Äthyläther des Karbostyrils. Primäre und sekundäre Basen treten mit

α Chlorchinolin iu Reaktion unter Abscheidung von HCl und Bildung substituierter Amidochinoline[1]).

Mit Phtalimidkalium konnte die Substanz bis 280° erhitzt werden, ohne dafs eine Umsetzuug zu bemerken war.

Dafs die Phtalimidgruppe Wasserstoff des Benzolkerns ersetzen kann, beweist das schon lange bekannte Phtalanil

$$C^6H^4\begin{<}CO\\CO\end{>}NC^6H^5\ ;$$

dafs die Einführung der Phtalimidgruppe an Stelle eines am aromatischen Kern gebundenen Halogens mittelst Phtalimidkalium unter Umständen doch bewirkt werden kann, zeigt folgende Bildung von

Pikrylphtalimid.

$C^8H^4O^2N\cdot C^6H^2(NO^2)^3$. Phtalimidkalium (1,99) und Pikrylchlorid (2,59) wurden innig zusammengerieben. Bei der Berührung beider Körper zeigte sich Rosafärbung (bei 15° Lufttemperatur). Im Wasserbad langsam erwärmt, zeigte das Gemenge bei 72° von einer Stelle ausgehend dureh die ganze Masse tiefe Rotfärbung, dann ein plötzliches Schmelzen Gelb- und Hartwerden. Dabei tritt ein stechender Dampf auf (der sich beim weiteren Erhitzen des Produkts bei 150° vorübergehend wieder zeigt).

Die gelbliche zerklüftete Reaktionsmasse ist durchsetzt von einer minimalen Menge winziger schimmernder Kryställchen (Phtalimid?).

Das Pikrylphtalimid kann mit Benzol ausgezogen werden. Zweckmäfsiger ist Auskochen mit Wasser (das die Farbe der Pikrinsäure annimmt), dann Alkohol (der sich dunkelbraun färbt) und Umkrystallisieren des rückständigen weifsgelben Pulvers (1,3 g Schm. 245°) aus Eisessig. Man erhält so grofse weingelbe, treppenförmig verwachsene Krystalle vom Schmelzpunkt 259° (nach dem Wiedererstarren noch unverändert). Die Analyse ergab für $C^6H^2(NO^2)^3NC^8H^4O^2$ stimmende Werte

---

1) Beilstein. Handbuch III 746.

gefunden	berechnet
46,88 % C	46,93 % C.
1,96 » H	1,68 » H.

Kochende rauchende Salzsäure scheint den Körper nicht anzugreifen. Conc. Schwefelsäure löst ihn in der Hitze, Zusatz von Wasser giebt eine gelbe Fällung. In kochender Natronlauge löst er sich braunrot, Salzsäure erzeugte aus dieser Lösung keine Fällung.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wurden Phtalsäure und Pikramid erhalten, welches letztere aus Eisessig gelbe Tafeln bildete vom Schmelzpunkt 188°. Mit Anilin gab es die von Mertens[1]) beschriebenen roten Prismen, die bei ca. 120° schmolzen, zerrieben auf dem Uhrglas erwärmt unter Verlust von Anilin gelbes Pistramid zurückliefsen.

Die alkoholische Lösung des Pistramids gab mit Natriumalkoholat eine graue Fällung, welche kein pikrinsaures Natron ist und welche beim Erwärmen verpufft und eine Natroneinschliefsende Kohle zurückläfst; hier liegt vielleicht ein Pikramidnatrium vor.

Pikramid löst sich schon in kalter Natronlauge und giebt beim Erwärmen damit, wie bekannt, Pikrinsäure.

Vorstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel im Wintersemester 1888/89 und im Sommersemester 1889 im Laboratorium des Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. W. von Hofmann ausgeführt.

Es sei mir verstattet auch hier diesem meinem hochverehrten Lehrer für die unausgesetzte liebenswürdige Teilnahme an meinen Arbeiten, für die vielseitige aufserordentliche Anregung. die mir von ihm zu Teil geworden, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. Gabriel sage ich für wertvolle Ratschläge und freundliche Unterstützung bei vorstehender Arbeit meinen besten Dank.

---

[1]) Ber. 11. 843.

THESEN.

1. Die nicht vergasbaren Verbindungen dürfen bei der Bestimmung des chemischen Wertes eines Elements nicht ganz unberücksichtigt bleiben.

2. Die Cyansäure kann als eine der Rhodanwasserstoffsäure analog konstituierte Verbindung betrachtet werden, nämlich als $N \equiv C—OH$.

3. Die Liebermannsche Isozimmtsäure ist geometrisch isomer der normalen Zimmtsäure.

VITA.

Natus sum Christophorus Schmidt in oppido Hasso Offenbach die IV mensis Julii anni h. s. sexagesimi quinti patre Christophoro, matre Mathilda e gente Metzger.

Rudimentis litterarum in urbe patria imbutus, inter discipulos gymnasii realis moenofrancofurtani quod dicitur Musterschule receptus sum, quam scholam reliqui postqnam testimonium maturitatis adeptus sum. Confessioni addictus sum catholicae Germanicae.

Deinde per octo semestria in universitatibus Argentorati et Berolini studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, mineralogicis, geologicis. Docuerunt me viri amplissimi: Benecke, du Bois-Reymond, Brentano, Bücking, Dilthey, Fittig, Friedheim, Gabriel, Gerland, A. G. ab Hofmann, Kundt, Liebermann, Rammelsberg, Rose, E. Schmidt, Tiemann, a Treitschke.

Exercitationibus physicis interfui in laboratorio professoris Kundt, chemicis in laboratoriis Argentinensibus Berolinensibus rectoribus viris illustrissimis, Rose, Fittig, Liebermann, ab Hofmann.

Quibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago maximas praecipue viro praeclarissimo A. G. ab Hofmann, cuius consiliis in dissertatione facienda magnopere adjutus sum.